

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Februar 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/012495 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08K 9/10 (2006.01)

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;  
Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007499

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Juli 2006 (28.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 035 388.6 28. Juli 2005 (28.07.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE). SCHILL + SEILACHER AG [DE/DE]; Schönaicher Strasse 205, 71032 Böblingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOBMANN, Monika [DE/DE]; Beim Kloster Dohren 65B, 21615 Buxtehude (DE). RAFLER, Gerald [DE/DE]; Am Brunnen 4, 14473 Potzdam (DE). HENSEL, Manfred [DE/DE]; Danziger Strasse 87, 21255 Tostedt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROENCAPSULATED RUBBER ADDITIVES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MIKROVERKAPSELTE KAUTSCHUKADDITIVE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to encapsulated rubber additives in the form of microcapsules comprising a polymer capsule wall and a core containing at least one rubber additive. The invention also relates to a method for producing such microcapsules. The inventive microcapsules are used during the vulcanisation of natural rubber and synthetic rubber.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft verkapselte Kautschukadditive in Form von Mikrokapseln mit einer polymeren Kapselwand sowie einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltenden Kern. Ebenso betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Mikrokapseln. Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln werden bei der Vulkanisation von Natur- und Synthese-Kautschuken eingesetzt.



WO 2007/012495 A1

Mikroverkapselte Kautschukadditive und Verfahren zu deren Herstellung

5 Die Erfindung betrifft verkapselte Kautschukadditive in Form von Mikrokapseln mit einer polymeren Kapselwand sowie einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltenden Kern. Ebenso betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Mikrokapseln. Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln werden bei  
10 der Vulkanisation von Natur- und Synthese-Kautschuken eingesetzt.

Zur Vernetzung von Synthese- (Dienkautschuke) und Naturkautschuken wird vorzugsweise Schwefel eingesetzt.  
15 Vor der Heißvulkanisation muss der Schwefel zusammen mit Füllstoffen und weiteren Additiven bei Temperaturen bis 110 °C gut in die mastifizierte Kautschukmischung (mechanisch und thermisch abgebaute Kautschuke) eingearbeitet werden. Bei Temperaturen von 100 °C  
20 ist Schwefel in der Kautschukmischung gut löslich;

beim Abkühlen der Mischung erfolgt jedoch eine unerwünschte Entmischung des Systems durch Kristallisation des Schwefels, die zu Vulkanisationsproblemen führt. Eine Lagerung der Kautschukmischung bei höheren Temperaturen zur Vermeidung des Auskristallisierens führt zu vorzeitiger Vernetzung und Minderung der Produktqualität in den Finalprodukten.

Die zeitliche oder örtliche Verfügbarkeit von reaktiven oder nichtreaktiven Additiven für Kunststoffe, z.B. Thermoplaste, Elastomere oder Duromere, lässt sich effizient durch Umhüllung oder Einbettung in linearkettige oder netzwerkbildende Polymere steuern. Derartige polymerbasierte Mikrokomposite sind in Form von Mikrokapseln mit Kern-Schale-Struktur bzw. von mikroskaligen Matrixpartikeln mit weitgehend homogener Verteilung der Komponenten über den Partikelquerschnitt bekannt (Ch. A. Finch, R. Bodmeier: "Microencapsulation" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed. 2001 Electronic Release). Der Kern von Mikrokapseln kann in fester, flüssiger oder gasförmiger Form (Hohlkugeln) vorliegen. Bei Matrixpartikeln sind ein- und mehrkomponentige Systeme bekannt.

Verfahren zur Herstellung von polymerbasierten Mikropartikeln mittels reaktiver und nichtreaktiver Partikelbildungsprozesse sind vielfach beschrieben. Bei der reaktiven Partikelbildung erfolgt die Bildung der Wand oder der Matrix parallel zu einem Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprozess. Bei den nichtreaktiven Verfahren werden filmbildende Polymere direkt eingesetzt, die auf thermodynamische Weise zur Phasenseparation und zur Partikelbildung gebracht werden (M. Jobmann, G. Rafler: Pharm. Ind. 60 (1998) 979).

Für reaktive Verfahren zur Verkapselung fester oder flüssiger Kernmaterialien werden vorwiegend Melamin-Formaldehyd-Harze eingesetzt (DE 199 23 202), aber auch Isocyanat/Amin-Systeme werden beschrieben (AZ 101 56 672). Melamin-Formaldehyd-Harze sind zur Umhüllung hydrophober Kernmaterialien breit und problemlos einsetzbar, und sie können zur Partikelbildung aus wässriger Phase appliziert werden. Reaktivverfahren erfordern Kernmaterialien, die inert gegenüber den wand- bzw. matrixbildenden Monomeren oder Oligomeren sind, d.h. dass sie keine Reaktion mit anderen beteiligten Komponenten eingehen. Ausgenommen die Melamin-Formaldehyd-Harze sind bei diesen Reaktivverfahren häufig lange Reaktionszeiten erforderlich (bis zu 24 h). Die Mikrokapselgröße kann in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (z.B. Emulgatorzusatz, Dispergiermethode) zwischen 1 und 150 pm liegen.

Bei den nichtreaktiven Verfahren wird ein Polymeres aus Lösung durch Dispergier-, Vertropfungs- oder Sprühprozesse bzw. über Verfahren, die auf dem Prinzip der Flüssig-Flüssig-Phasentrennung basieren, in eine partikuläre Form überführt. Dispergier-, Vertropfungs- und Sprühverfahren umfassen eine Lösungsmittelverdampfung; Phasentrennverfahren dagegen basieren auf dem Prinzip der Ausfällung des Wandmaterials, z.B. durch Zugabe einer inkompatiblen Komponente zur Polymerlösung. Ausschlaggebend für die Auswahl eines Kapselverfahrens ist die Löslichkeit des polymeren Wand- bzw. Matrixmaterials in einem organischen Lösungsmittel sowie die Verträglichkeit des zu verkapselnden bzw. einzubettenden Wirkstoffs mit diesem Lösungsmittel.

Die Eigenschaften mikropartikulärer Zwei- oder Mehrstoffsyste-  
me lassen sich im Werkstoffbereich sowohl bei der Prozess- als auch der Materialoptimierung in  
vielfältiger Weise nutzen. Derartige Einsatzfelder  
5 sind beispielsweise die zeitlich oder auch örtlich kontrollierte Freisetzung von Reaktionskomponenten,  
Katalysatoren, Initiatoren oder Stabilisatoren, die Vereinfachung von Dosier- und Mischprozessen, der  
Schutz sensitiver Additive vor Umwelteinflüssen bzw.  
10 Schutz der Polymermatrix vor unerwünschten Kontakten mit dem Additiv oder die Verbesserung der Kompatibilität  
von Kunststoffadditiven zur polymeren Matrix. Voraussetzung für die Anwendung polymerbasierter Mikro-  
kapseln oder Matrixpartikel zur Prozess- und/oder  
15 Materialoptimierung ist deren thermische, mechanische und Medienstabilität unter den jeweiligen technologischen  
Prozess bzw. materialtypischen Einsatzbedingungen sowie die Möglichkeit einer steuerbaren bzw.  
verhinderbaren Liberation der umhüllten bzw. eingelagerten Substanzen.  
20

Für den Einsatz in vulkanisierbaren Elastomeren ist temporäre Stabilität der Mikro-  
kapseln oder Matrixpartikel unter Formulierungsbedingungen in Knetern, Kalan-  
25 dern oder Doppelschneckenextrudern bei Temperaturen bis 120 °C und hohen Scherbeanspruchungen sowie ihre  
Zerstörung mit schneller Schwefelfreisetzung unter Heißvulkanisationsbedingungen (über 150 °C) unabding-  
bare Voraussetzung.

30 In der DE 197 54 342 A1 werden mit diversen Polymer- bzw. Wachsmaterialien umhüllte Schwefelpartikel be-  
schrieben, die Schwefel durch Aufschmelzen bzw. Auflösen der Kapselwand in der Kautschukmischung bei  
35 Temperaturen von 120 - 140 °C freisetzen. Unterhalb der Schmelztemperatur der Kapselwand sollen die Kap-

5       seln stabil sein. Die geringen Temperaturunterschiede  
zwischen Stabilität und Aufschmelzen oder Auflösen  
der Kapselwand sind in dem Kautschukprozess infolge  
unkontrollierter Erwärmung durch Friktion beim Mi-  
10       schen der hochviskosen Mischungen technologisch äu-  
ßerst schwer beherrschbar. Ein Vulkanisationsverfah-  
ren mit Einsatz von unter Mastifikationsbedingungen  
stabil verkapseltem Schwefel und Freisetzung durch  
Aufschmelzen oder Auflösen der Kapselwand bei den nur  
15       wenig höheren Temperaturen der Heißvulkanisation ist  
infolge zu geringer Parametervariation nicht zu rea-  
lisieren.

15       Linearkettige, thermoplastisch verformbare Polymere  
oder Wachse sind für die Mikroverkapselung von Pro-  
zesshilfsmitteln, Reaktionskomponenten oder eigen-  
schaftsmodifizierenden Additiven generell nur be-  
grenzt anwendbar, da sie unter Compoundier- und Ver-  
arbeitungsbedingungen von üblichen Polymermaterialien  
20       verformt, aufgelöst oder zerstört werden. Die erfor-  
derlichen Schmelzpunktdifferenzen von mindestens 40 -  
50 °C können nur selten für sehr niedrig erweichende  
Polymere realisiert werden. Stabilere Kapselwände  
können nur durch Einsatz duromerer Wandmaterialien  
25       erzielt werden. Duromere Netzwerkpolymere sind un-  
schmelzbar und die Freisetzung erfolgt vor allem  
durch thermisch aktivierte Diffusion des bei diesen  
Temperaturen flüssigen Schwefels bzw. auch durch  
thermisch generierte Artefakte der Kapselwand, durch  
30       die der flüssige Schwefel dann austreten kann.

35       In der DE 102 41 942 A1 wird ein Verfahren zur Mikro-  
verkapselung von Flüssig- bzw. Mahlschwefel beschrie-  
ben, dass durch den Einsatz von nichtschmelzenden  
Melaminharzen als Kapselwandmaterial in Kombination  
mit einer abrasivitätsmindernden Gleitbeschichtung

die genannten Einschränkungen bisheriger technischer Lösungen überwindet und mit dem ein mikroverkapselter Schwefel erhalten wird, der den Anforderungen von Kautschukverarbeitern, insbesondere Reifenherstellern  
5 weitestgehend entspricht. Die Gleitbeschichtung bringt jedoch zusätzliche Komponenten in die Gummimischung, deren Wirkungen auf das Endprodukt nicht bekannt sind. In Abhängigkeit von der Kautschukmischung und jeweiligen Applikation können die der Kautschukmischung zugänglichen Stoffe der Gleitbeschichtung  
10 die Anwendung dieser erarbeiteten technischen Lösung einschränken oder auch verhindern.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine  
15 polymerbasierte Schwefelformulierung für die Kautschukvulkanisation mit hohem Schwefelgehalt bereitzustellen, die den Schwefel unter Mastifizier- und Lagerbedingungen ausreichend von der Kautschukmischung trennt und ihn unter Vulkanisationsbedingungen  
20 mit einer auf den Prozess abgestimmten Geschwindigkeit freisetzt.

Diese Aufgabe wird durch die gattungsgemäßen Mikrokapseln mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch das Verfahren zur Herstellung  
25 der Mikrokapseln mit den Merkmalen des Anspruchs 18 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. In Anspruch 32 wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln genannt.  
30

Erfindungsgemäß wird eine Mikrokapsel bereitgestellt, deren Partikelwand aus einem interpenetrierenden Netzwerk besteht, das aus einem nicht-schmelzbaren  
35 Polymer in Form einer Reaktivharzkomponente und mindestens einer anionischen Polyelektrolyt- oder Iono-

mer-Komponente gebildet ist. Der Kapselkern besteht aus einem Kautschukadditiv. Die erfindungsgemäße Kapselwand ist unter Mastifizier- und Lagerbedingungen mechanisch und thermisch stabil, so dass das Kautschukadditiv von der umgebenden Kautschukmischung separiert ist und mit dieser nicht reagieren kann. Die Freisetzung des Kautschukadditivs aus den Mikrokapseln und damit dessen Fähigkeit, mit dem Kautschuk vernetzend reagieren zu können, erfolgt erst bei höheren Temperaturen, wie sie bei der Kautschukvulkanisation auftreten, wobei die gewählte Prozesstemperatur im wesentlichen Ausmaß und Geschwindigkeit der Freisetzung des Kautschukadditivs bestimmt. Vorzugsweise werden für die Kapselwand als nicht-schmelzende Polymere Reaktivharzsysteme, insbesondere Melamim-Formaldehyd- oder Polyurethan- bzw. Polyharnstoff-Harze verwendet. Im Falle der Polyharnstoffharze sind diese bevorzugt aus Diisocyanaten und polyfunktionellen Aminen gebildet.

Vorzugsweise sind die genannten Polyelektrolyt- und/oder Ionomer-Komponenten anionisch substituierte Polymere. Die anionisch substituierten Polymere sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Homo- und Copolymeren der Acryl- und Methacrylsäure, der Maleinsäure, der Vinylphosphorsäure, der Vinylsulfonsäure, des Styrols und der Styrolphosphonsäure.

Eine bevorzugte Variante sieht vor, dass die Kapselwand der Mikrokapseln aus einem in Wasser löslichen Melamim-Formaldehyd-Harz und einem Polyelektrolyten gebildet ist.



Eine zweite, ebenso bevorzugte Variante sieht vor, dass die Kapselwand aus einem in einem organischen Lösungsmittel löslichen Melamim-Formaldehyd-Harz und einem Ionomer gebildet ist.

5

Der Kapselkern beinhaltet vorzugsweise als Kautschukadditiv Schwefel. Der Schwefel kann dabei sowohl in flüssiger Form oder in fester Form, d.h. als Mahlschwefel, vorliegen. Die Verkapselung von flüssigem Schwefel erfordert für wässrige Phasen das Arbeiten unter Druck, bei organophilen Harz-/Ionomer-Systemen höhersiedende Lösungsmittel als kontinuierliche Phase, wie z.B. Sulfone, Sulfoxide, Arylether, Ketone oder Amidlösungsmittel.

15

Der Schwefelgehalt der Mikro kapseln beträgt bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 80 bis 95 Gew.-%.

20

Die Geometrie der Mikro kapsel sowie deren Größe und ihre Verteilung sind eine Funktion des das Kautschukadditiv enthaltenden Kerns. Bevorzugt beträgt die mittlere Partikelgröße 1 bis 30  $\mu\text{m}$  bei Gehalten des Kautschukadditivs von 85 bis 98 Gew.-%. Für Mikro kapseln, die z.B. Mahlschwefel enthalten, sind die Partikelparameter durch Geometrie, Größe und Verteilung des Pulvers vorgegeben. Bei der Verkapselung von flüssigen Kautschukadditiven sind die Partikelparameter eine Funktion der Dispergierung des flüssigen Additivs in der wässrigen bzw. organischen Phase, in der das Additiv dispergiert wird.

25

30

35

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass die Mikro kapsel eine weitere äußere Kapselwand oder Beschichtung aufweist. Für spezielle, besonders langzeitstabile mastifizierte Kautschukmischungen

kann so auf die erfindungsgemäßen Mikrokapseln eine wie in der DE 102 41 942 A1 beschriebene haftvermindernde bzw. kontrolliert abbauende Beschichtung aus einem zweiten, strukturdifferenten Polymer, das vorzugsweise linearkettig ist, oder einer Schicht aus niedermolekularen organischen oder anorganischen Substanzen aufgebracht sein.

Das strukturdifferente Polymer für die Haftminderung bzw. kontrollierte Ablösung ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polyethylenglycolen, Ethylcellulosen sowie Stärke-Fettsäureester und Stärkecarbamate langkettiger Isocyanate. Als niedermolekulare organische bzw. anorganische Substanzen sind Wachse, Fettsäurederivate, Silikone, Siloxane oder Silicate bevorzugt.

Die Aufbringung der Gleit- bzw. Abtragsschicht erfolgt für polymerbasierte Sekundärbeschichtungen in Abhängigkeit von der Polymerstruktur nach bekannten Verfahren der nicht-reaktiven Verkapselung durch Coazervation, Lösungsmittelverdampfung, Aussalzen oder Sprühtrocknung. Niedermolekulare Beschichtungsmittel werden vorzugsweise auf organischer Lösung oder wässriger Dispersion aufgebracht. Vorzugsweise erfolgt vor dem Aufbringen der Gleit- bzw. Abtragsschicht eine Separation der das Kautschukadditiv enthaltenden Mikrokapseln aus dem Verkapselungsansatz. Auch eine direkte Weiterverarbeitung ist möglich, vorzugsweise dann, wenn Sprühprozesse angewendet werden können.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Mikrokapseln beruht darauf, dass unter Formulierungs- und Verarbeitungsbedingungen, wie sie aus Knetern, Kalandern oder Doppelschneckenextrudern bekannt sind, d.h.

bei Temperaturen bis 120 °C und bevorzugt bis 140 °C, diese thermisch und mechanisch stabil sind.

5 Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln bereitgestellt. Hierbei wird in einem ersten Schritt mindestens ein Kautschukadditiv in einer Lösung, die mindestens eine ein Reaktivharz bildende Verbindung und mindestens eine Polyelektrolyt- oder Ionomer-Komponente enthält,  
10 unter starker Scherung dispergiert. In einem anschließenden Schritt erfolgt dann der Zusatz eines Katalysators oder es erfolgt eine Temperatureinwirkung, so dass es zur Ausbildung einer das Kautschukadditiv einschließenden Kapselwand kommt.

15 Die Aufbringung der Kapselwand auf dem Kautschukadditiv kann dabei als Batch-Prozess, quasi-kontinuierlich oder auch kontinuierlich in aus dem Stand der Technik bekannten Reaktoren und mit der be-  
20 kannten Rühr- und Dispergiertechnik für Verkapselungsprozesse durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Variante wird die das Reaktionsharz bildende Komponente in Form eines Präpolymers  
25 durchgeführt, d.h. das Reaktivharz wird ex situ hergestellt. Eine andere bevorzugte Variante sieht vor, dass das Reaktionsharz im ersten Verfahrensschritt in situ aus den das Reaktionsharz bildenden Verbindungen, also den Monomeren, gebildet wird.

30 Für die Ausbildung der Kapselwand ist eine Kondensations- bzw. Additionsreaktion der Reaktivharzkomponente in Gegenwart der Polyelektrolyt- bzw. Ionomer-komponente unter Bildung eines semi-interpenetrierenden Netzwerkes erforderlich, wobei die ionische  
35 Komponente in das vernetzte Reaktivharz eingebunden

wird. Bei interpenetrierenden und semi-interpenetrierenden Netzwerken erfolgt keine direkte chemische Bindung zwischen den Komponenten, es handelt sich vielmehr um verschlungene Polymerketten. Diese kann  
5 durch organische Säuren, insbesondere durch Zitronen- oder Isophtalsäure, oder auch anorganische Säuren, insbesondere Phosphor-, phosphorige oder Amidosulfonsäure, katalysiert werden. Organische Säuren können dabei auch für die Wandbildung der organophilen Ausgangskomponenten in nicht-wässrige Phasen eingesetzt  
10 werden.

Das Problem der Agglomeratbildung im Kapselkern kann in einer bevorzugten Variante dadurch beseitigt werden,  
15 dass die Verkapselung unter Ultraschallbehandlung durchgeführt wird.

Erfindungsgemäß verkapselte Kautschukadditive können durch Zusatz bekannter Granulierungsmittel oder auch  
20 mittels des Sekundärbeschichtungsmittels selbst granuliert werden. Der Einsatz des verkapselten Kautschukadditivs in Synthese- oder Naturkautschuk kann sprüh- oder vakuumgetrocknet erfolgen. Filtertrockene Mikro kapseln mit einem Restfeuchtegehalt von 2 %, wie  
25 sie nach der Separation aus organischer Beschichtungsmittellösung erhalten werden, können direkt eingesetzt werden.

Mikroverkapselte Kautschukadditive werden analog unverkapseltem Material zur Kautschukvulkanisation eingesetzt. Die Einarbeitung von mikroverkapselten Kautschukadditiven erfolgt nach aus dem Stand der Technik bekannten Technologien mit den ebenfalls aus dem  
30 Stand der Technik bekannten Apparaturen. Die temporäre thermische und mechanische Stabilität der Kapselwand unter den spezifischen Verarbeitungsbedingungen

der Kautschukformulierung wird durch die chemische Struktur des sich bildenden erfindungsgemäßen Polymernetzwerks und durch die Größe der Mikropartikel bestimmt.

5

Die erfindungsgemäßen schwefelhaltigen Mikrokomposite lassen sich problemlos in Gummimischungen einmischen und in der Mischung auch homogener verteilen, als unverkapselter Schwefel.

10

Die Effizienz der erfindungsgemäßen Verfahrensweise zur Umhüllung von flüssigem oder gemahlenem Schwefel sowie die Stabilität der Kapselwand unter Mastikationsbedingungen lässt sich am sichersten anhand des aus vulkanisationsfähigen Kautschukmischungen auskristallisierenden Schwefels sowie des Verlaufs der Vulkanisation bestimmen. Unverkapselter bzw. aus den Kapseln zu früh freigesetzter Schwefel, der sich unter Mastikationsbedingungen vollständig im erwärmten Kautschuk löst, ist in der kalten Kautschukmischung nur wenig löslich und kristallisiert langsam aus. Diese die Gummiverarbeitung in vielfältiger Weise störende Heterogenisierung des Systems Kautschuk/Schwefel wird durch den Einsatz von erfindungsgemäß hergestelltem, mikroverkapseltem Schwefel vollständig vermieden, da derart umhüllter Schwefel in der Kautschukmischung eine separate Phase bildet und damit keinen Löse-/Kristallisationsprozessen unterliegen kann.

30

Standardgemäß hergestellte Gummimischungen zeigten erste Anzeichen einer Schwefelheterogenisierung nach 2 h. Gummimischungen, die umhüllten Schwefel enthielten waren demgegenüber in Abhängigkeit von Wandaufbau und Verkapselungstechnologie länger als 21 d stabil und konnten auch nach dieser Lagerzeit problemlos

35

weiterverarbeitet und vulkanisiert werden. Die Zeiten für die Lagerstabilität (festgestellt am "Ausblühverhalten" des Schwefels in der Gummimischung) sind ein entscheidendes Kriterium und sie sind deshalb in den Beispielen mit angegeben.

Die Prüfung des Ausblühverhaltens erfolgte in einer praxisnahen Kautschukmischung (SMR 10) mit einer Schwefelmenge von 5,5 Massenanteilen Schwefel bezogen auf 100 Massenanteile Kautschuk (=phr), wobei die Muster von mikroverkapseltem Schwefel in einer Menge eingesetzt wurden, die 5,5 phr entsprachen. Weitere Bestandteile der Kautschukmischung waren als Füllstoff Ruß (Statex N-326), Mineralölweichmacher Sundex 790, als Aktivatoren Zinkoxid und Stearinsäure, als Alterungsschutzmittel Dimethylbutyl-p-phenylendiamin (6PPD, Vulkanox 4020) und Trimethyl-Dihydrochinolin (TMQ, Vulkanox HS/LG) und als Beschleuniger N,N-Dicyclohexyl-2-Benzothiazylsulfenamid (DCBS, Vulkacit DZ/EG/C). Die Rezepturbestandteile wurden in einem Produktionsknetter (Werner & Pleiderer Innenmischer GK 1,5) gemischt und die Testmischungen mit der frisch mastizierten Vormischung hergestellt. Das Einmischen des Schwefels und weiterer Rezepturbestandteile fand unter praxisnahen Mischbedingungen statt. Die Mischfolge sah wie folgt aus:

Premastikation (kommerzielle Vormischung)

Innenmischer GK 1,5 N

Start bei 60 °C

Mischzeit 2 min

Schwefelmischung (Vormischung, Schwefel bzw. mikroverkapselter Schwefel, Beschleuniger)

Innenmischer GK 1,5 N

Start bei 60 °C

Mischzeit 1,3 min.

Die Überprüfung der Vernetzungscharakteristik wurde gemäß DIN 5352 im Rheometer (MDR 2000, Alpha Technologies) bei 160 °C durchgeführt, wobei das Drehmoment (als Charakteristikum für die Vernetzungshöhe) abhängig von der Zeit ermittelt wurde (Beispiel):

Messzeit: 24 min

Schwefel	unverkapselt	verkapselt
Drehmoment MS (dNm)	2,5	2,5
Drehmoment MH (dNm)	19,0	18,6
tc 10% (min)	1,4	1,8
tc 90% (min)	7,8	8,3
tc 100% (min)	14,0	14,3

Der Messwert des maximalen Drehmoments, d.h. der maximalen Vernetzungshöhe MH (auch Vernetzungsausbeute) ist ein erstes Maß für die zur Vulkanisation unter den gewählten Bedingungen zur Verfügung stehende Schwefelmenge, d.h. im Falle der mikroverkapselten Produktmuster auch für das vollständige Öffnen der Kapseln während der Vulkanisation. Der Messwert tc 10% in min ist ein Maß für den Start der Vernetzung (Vulkanisation) und im Falle des mikroverkapselten Schwefels auch für das rechtzeitige Öffnen der Kapsel während der Vulkanisation. Es wurde gefunden, dass der tc-10%-Wert ein erster Hinweis auf die Stabilität des mikroverkapselten Schwefels im Kautschuk ist. Höhere tc-10%-Werte (> 1,8 min) wurden für Testmischungen gefunden, in denen das Ausblühen des Schwefels deutlich verzögert wurde (> 2 Wochen). Der tc-10%-Wert wird in den Beispielen als Charakteristikum der Stabilität des mikroverkapselten Schwefels mit angegeben.

### Ausblühverhalten

Die Beurteilung des Ausblühverhaltens erfolgte visuell unter Berücksichtigung von zwei Beurteilungskriterien:

5

- Ausblühverhalten insgesamt, sichtbar durch grau-weiß Färbungen auf der Oberfläche der Mischungen
- Ausblühverhalten an "gereizten" Stellen (hervorgerufen z.B. durch Fingerabdrücke - Kristallisationskeime), sichtbar durch Weißfärbung dieser Stellen.

10

Die Abstufung des Ausblühens wurde wie folgt festgelegt:

15

- kein Ausblühen
- + schwaches Ausblühen (grau-weiß Färbung an wenigen Punkten)
- ++ Ausblühen
- +++ sehr starkes Ausblühen (komplette Oberfläche grau-weiß gefärbt)

20

In den Beispielen wird als "Stabilität nach Kautschukeinarbeitung" die Zeit angegeben, nach der an nicht gereizten Stellen noch kein Ausblühen und an gereizten Stellen schwaches Ausblühen beobachtet wurde.

25

### 30 Vergleichsbeispiel 1

Singuläre Kapselwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz (M/F-Harz) des Typs PIAMID M 50 und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml

35



Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
115 g  
Extrahierbarer Schwefel: 3,5 %  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 120 h (tc-10%:  
1,63 min)

#### Vergleichsbeispiel 2

#### Doppelwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
120 g

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 275 h (tc-10%:  
1,65 min)

5      Vergleichsbeispiel 3

Komplexe Kapselwand aus Doppelmantel und Sekundärbeschichtung

10      100 g analog Beispiel 2 hergestellte filterfeuchte  
Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelpwand werden mit  
20 g Paraffinwachs, gelöst in 0,5 l Benzin, bei 70 °C  
beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden  
bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luft-  
15      getrocknet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,  
lufttrocken: 104 g

Extrahierbarer Schwefel: 1,2 %

20      Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h (tc-10%:  
1,70 min)

**Beispiel 1**

25      Singuläre Kapselwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz und  
Polyethylen-co-natriummaleat

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel,  
28 g Melamin-Formaldehyd-Harz (M/F-Harz) des  
30      Typs PIAMID M 50, 0,5 g Poly(ethylen-co-natriummaleat  
(1 ml einer 50 %igen wässrigen Lösung) und  
16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungs-  
rühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei  
60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach  
35      10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch  
120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rühr-

rer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

5 Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
115 g  
Extrahierbarer Schwefel: 3,0 %  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 408 h (tc-10%:  
1,80 min)

10

### Beispiel 2

Singuläre Kapselwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz und Poly(ethylen-co-natriummaleat) mit in situ Melamin-  
15 harzbildung

In einem Rührgefäß werden 13,4 g Melamin, suspendiert in 400 ml Wasser, mit 34,7 ml einer 37 %igen Lösung von Formaldehyd in Wasser in Gegenwart von 4,4 ml  
20 10%iger wässriger NaOH bei 70 °C umgesetzt. Nach Neutralisation werden diesem Ansatz 96 g feingemahlener Schwefel, 0,5 g Poly(ethylen-co-natrium-maleat (1 ml einer 50 %igen wässrigen Lösung) und 16,8 g Zitronensäure mit einem Hochleistungsrühr- und Pispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durch-  
25 mischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem  
30 Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
115 g  
35 Extrahierbarer Schwefel: 3,5 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 480 h (tc-10%:  
1,83 min)

### Beispiel 3

5

Singuläre Kapselwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz und  
Poly(styren-comaleinsäure)

10

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz (M/F-Harz) des Typs PIAMID M 50, Poly(styren-co-maleinsäureanhydrid)-Hydrolysat (hergestellt aus 0,4 g Poly(styren-co-maleinsäureanhydrid) und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungs-rühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

15

20

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
115 g

25

Extrahierbarer Schwefel: 3,5 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 396 h (tc-10%:  
1,79 min)

### Beispiel 4

30

Doppelwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz und Poly(ethylen-co-natriummaleat)

35

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz (M/F-Harz) des Typs PIAMID M 50, 0,5 g Poly(ethylen-co-natrium-

maleat (1 ml einer 50 %igen wässrigen Lösung) und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz und 0,5 g Poly(ethylen-co-natrium-maleat (1 ml einer 50 %igen wässrigen Lösung) in Gegenwart von 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt, wobei einfaches Rühren mit einem Ankerrührer.

Die Kapseln werden abgetrennt, 6 h bei 110 °C nachgehärtet und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
115 g  
Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 504 h (tc-10%: 1,84 min)

#### Beispiel 5

Singuläre Kapselwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz und Poly(styren-co-maleinsäure), Einsatz von Flüssigschwefel

100 g Schwefel werden bei 130 °C aufgeschmolzen und die Schmelze zügig einem Mikroverkapselungsansatz, bestehend aus 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50, Poly(styren-co-maleinsäureanhydrid)-Hydrolysat (hergestellt aus 0,4 g Poly(styren-co-maleinsäureanhydrid) und 12,0 g Isophthalsäure und

480 ml Wasser zugeführt und mit einem Hochleistungs-  
rühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 90 °C  
intensiv durchmischt. Die Wandbildung um die feinver-  
teilten Schwefelpartikel ist nach 4 min abgeschlos-  
sen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung  
mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert.  
Die Kapseln werden abgetrennt und auf Schwefelfrei-  
setzung und Stabilität in der Kautschukmischung ge-  
testet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
125 g  
Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung. 384 h (tc-10%:  
1,77 min)

#### Beispiel 6

Doppelwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz und Po-  
ly(styren-co-malein-säure), thermische Nachhärtung

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwe-  
fel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M  
50, Poly(styren-co-maleinsäureanhydrid)-Hydrolysat  
(hergestellt aus 0,4 g Poly(styren-co-malein-  
säureanhydrid) und 12,0 g Isophthalsäure in 480 ml  
Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergierge-  
rät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt.  
Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur  
Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem  
geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikro-  
komposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit  
28 g M/F-Harz und Poly(styren-co-maleinsäurean-  
hydrid)-Hydrolysat (hergestellt aus 0,4 g Poly- (sty-  
ren-co-maleinsäureanhydrid) in Gegenwart von 12,0 g  
Isophthalsäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal ver-

kapselt. Die Kapseln werden abgetrennt, 6 h bei 110 °C nachgehärtet und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

5        Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel: 110 g  
Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: > 504 h (tc-10%: 1,96 min)

10        **Beispiel 7**

Doppelwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz und Poly(ethylen-co-natriummaleat), chemische Nachhärtung

15        In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 0,5 g Poly(ethylen-co-natrium-maleat (1 ml einer 50 %igen wässrigen Lösung) sowie 12,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 20        60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz und 0,5 g Poly(ethylen-co-natrium-maleat (1 ml einer 50 %igen wässrigen Lösung) in Gegenwart von 12,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. 25        Die Kapseln werden abgetrennt, in 0,1 m Amidosulfonsäure bei 60 °C 1 h nachgehärtet und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet. 30       

35        Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht: 120 g  
Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: > 504 h (tc-10%: 1,93 min)

#### Beispiel 8

5

Komplexe Kapselwand bestehend aus Melaminharz/Polyelektrolytwand und Gleitschicht

10

100 g analog Beispiel 1 - 7 hergestellte filterfeuchte Mikrokomposite mit Melaminharz/ Polyelektrolytwand werden mit 20 g Calciumstearat gelöst in 0,5 l Toluol bei 90 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

15

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, lufttrocken: 106 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

20

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: > 504 h (tc-10%: 1,95 min)

#### Beispiel 9

25

Komplexe Kapselwand bestehend aus Melaminharz/Polyelektrolytwand und Gleitschicht

30

300 g analog Beispiel 1 - 7 hergestellte filterfeuchte Mikrokomposite mit Melaminharz/ Polyelektrolytwand werden mit 45 g Polyacrylat des Typs DEGALAN® gelöst in 0,5 l Aceton, in einem Sprühcoater vom Typ GLATT beschichtet.

35

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, lufttrocken: 310 g

Extrahierbarer Schwefel: 0,8 %



Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: > 504 h (tc-10%: 1,96 min)

#### Beispiel 10

5

Singuläre Kapselwand aus organolöslichem Melamin-Formaldehyd-Harz und Poly(ethylen-co-natriummaleat)

10

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs LAMELITE 200, 1,5 g Poly(ethylen-co-natrium-maleat (3 ml einer 50 %igen wässrigen Lösung) und 2,0 g Amidosulfonsäure in 600 ml Isopropanol/Wasser-Gemisch (Volumenanteile 2:1) mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei Siedetemperatur intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

15

20

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht: 105 g

25

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 396 h (tc-10%: 1,78 min)

#### Beispiel 11

30

In einem mit entsprechender Rührtechnik ausgestatteten Reaktor werden 42 l Wasser, 8 l einer 1%igen Poly(ethylen-co-maleinsäure)-Lösung sowie 7 l einer 2 N Zitronensäure vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Dieser verdünnten Zitronensäure/Polyelektrolytlösung werden 7,5 l Melaminharzlösung zudosiert. Nach einer Vorkon-

35

densationszeit von 5 min. werden 10 kg Mahlschwefel unter intensiver Mischung mit einem Turbinenrührer rasch eingetragen. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 7,5 l Melaminharz/ 5 Polyelektrolytlösung in Gegenwart von 7 l einer 2 N Zitronensäure in 50 l Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet. 11,5 kg der 10 doppelt verkapselten Schwefelpartikel werden in filterfeuchtem Zustand mit 500 g Paraffinwachs gelöst in 10 l Benzin bei 70 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

15 Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, trocken: 12,0 kg Extrahierbarer Schwefel: 0,2 % Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: > 504 h (tc-1 0%: 1,98 min)

20

### Beispiel 12

Analog Beispiel 5 werden 10 kg Schwefel aufgeschmolzen, mit M/F-Harz/Poly(styren-comaleinsäureanhydrid)- 25 Hydrolysat doppelt mikroverkapselt, mit einer Paraffinwachsgleitschicht ausgerüstet, separiert und getrocknet. Die Kapseln werden abgetrennt und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

30

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, trocken:

11,5 kg

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

35 Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: > 504 h (tc-10%: 2,01 min)

## Patentansprüche

5

1. Mikrokapseln mit einer polymeren Kapselwand sowie einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltenden Kern,

10

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die Kapselwand aus mindestens einer Reaktivharzkomponente und mindestens einer Polyelektrolyt- oder Ionomer-Komponente aufgebaut ist.

15

2. Mikrokapseln nach Anspruch 1,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivharzkomponente ein Melamin-Formaldehyd-Harz und/oder ein Polyharnstoffharz ist.

3. Mikrokapseln nach Anspruch 2,

25

dadurch gekennzeichnet, dass die Polyharnstoffharze aus Diisocyanaten und polyfunktionellen Aminen gebildet sind.

4. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

30

dadurch gekennzeichnet, dass die Polyelektrolyt- und/oder Ionomer-Komponenten anionisch substitu-

ierte Polymere sind.

5. Mikrokapseln nach Anspruch 4,

5 dadurch gekennzeichnet, dass die anionisch substituierten Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den Homo- und Copolymeren der Acryl- und Methacrylsäure, der Maleinsäure, der Vinylphosphorsäure, der Vinylsulfonsäure und  
10 der Styrolphosphonsäure.

6. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

15 dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselwand aus einem in Wasser löslichen Melamin-Formaldehyd-Harz und einem Polyelektrolyten gebildet ist.

7. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

20 dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselwand aus einem in einem organischen Lösungsmittel löslichen Melamin-Formaldehyd-Harz und einem Ionomer  
25 gebildet ist.

8. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

30 dadurch gekennzeichnet, dass der Kern aus Schwefel besteht.

9. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

5 dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefel in flüssiger oder fester Form vorliegt.

10. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

10 dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelgehalt der Mikrokapseln mindestens 70 Gew.-%, insbesondere von 80 bis 95 Gew.-% beträgt.

11. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

15 dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapsel eine weitere äußere Kapselwand oder Beschichtung aufweist.

12. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Kapselwand oder Beschichtung aus mindestens einem linearkettigen Polymer, insbesondere Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyethylenglykole, Ethylzellulose sowie Stärkefettsäureester und Stärkecarbamate langkettiger Isocyanate, besteht.

30

13. Mikro kapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Kapselwand oder Beschichtung aus mindestens einer niedermolekularen organischen oder anorganischen Substanz, insbesondere aus Wachsen, Fettsäurederivaten, Silikonen, Siloxanen und/oder Silikaten, besteht.

14. Mikro kapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Mikro kapseln einen mittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 30  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweisen.

15. Mikro kapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Wandstärke der Kapselwand von 30 bis 100 nm beträgt.

16. Mikro kapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Mikro kapseln unter Formulierungs- und Verarbeitungsbedingungen in Knetern, Kalandern oder Doppelschneckenextrudern bei Temperaturen bis 120°C, insbesondere bis 140°C thermisch und mechanisch stabil sind.

17. Mikro kapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

5 dadurch gekennzeichnet, dass sich bei Vulkanisationsbedingungen die Kapselwände unter Freisetzung des Kautschukadditivs auflösen.

18. Verfahren zur Herstellung von Mikro kapseln mit einem Kern aus mindestens einem Kautschukadditiv mit folgenden Schritten:

15 a) Das mindestens eine Kautschukadditiv wird in einer Lösung aus mindestens einer ein Reaktivharz bildenden Verbindung und mindestens einer Polyelektrolyt- oder Ionomer-Komponente unter starker Scherung dispergiert und

20 b) durch Zusatz eines Katalysators und/oder durch Temperatureinwirkung wird eine das Kautschukadditiv einschließende Kapselwand ausgebildet.

19. Verfahren nach Anspruch 18,  
25 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) die das Reaktionsharz bildende Komponente ein Präpolymer ist.

20. Verfahren nach Anspruch 18,  
30 dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsharz in Schritt a) in situ aus den das Reaktionsharz bildenden Verbindungen gebildet wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20,

dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktivharz ein  
Melamin-Formaldehyd-Harz und/oder ein Polyharn-  
stoffharz ist.

5

22. Verfahren nach Anspruch 21,

dadurch gekennzeichnet, dass die Polyharnstoff-  
harze aus Diisocyanaten und polyfunktionellen  
Aminen gebildet werden.

10

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22,

dadurch gekennzeichnet, dass die Polyelektrolyt-  
und/oder Ionomer-Komponenten anionisch substitu-  
ierte Polymere sind.

15

24. Verfahren nach Anspruch 23,

dadurch gekennzeichnet, dass die anionisch sub-  
stituierten Polymere ausgewählt sind aus der  
Gruppe bestehend aus den Homo- und Copolymeren  
der Acryl- und Methacrylsäure, der Maleinsäure,  
der Vinylphosphorsäure, der Vinylsulfonsäure,  
des Styrols und der Styrolphosphonsäure.

20

25

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24,

dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) in  
wässriger Lösung ein Melamin-Formaldehyd-Harz  
und ein Polyelektrolyt gelöst werden.

30



26. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) in  
einem organischen Lösungsmittel ein Melamin-  
Formaldehyd-Harz und ein Ionomer gelöst werden.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Kautschukaddi-  
tiv Schwefel in flüssiger oder fester Form ein-  
gesetzt wird.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 27,  
dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die  
Ausbildung der Kapselwand diese thermisch  
und/oder chemisch ausgehärtet wird.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 28,  
dadurch gekennzeichnet, dass auf der Mikrokapsel  
eine weitere äußere Kapselwand oder Beschichtung  
abgeschieden wird.
30. Verfahren nach Anspruch 29,  
dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Kapsel-  
wand oder Beschichtung aus mindestens einem li-  
nearkettigen Polymer, insbesondere Polyacrylate,  
Polyacrylnitrile, Polyethylenglykole, Ethylzel-  
lulose sowie Stärkefettsäureester und Stärkecar-  
bamate langkettiger Isocyanate, besteht.

31. Verfahren nach Anspruch 29,

5

dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Kapselwand oder Beschichtung aus mindestens einer niedermolekularen organischen oder anorganischen Substanz, insbesondere aus Wachsen, Fettsäurederivaten, Silikonen, Siloxanen und/oder Silikaten, besteht.

10

32. Verwendung der Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 17 bei der Vulkanisation von Natur- und Synthese-Kautschuken.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/007499

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08K9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/23795 A (THE GENERAL ELECTRIC COMPANY PLC) 25 November 1993 (1993-11-25)  page 26, paragraph 2 - page 27 examples 5-11,39-41,43-45 claims 1,2,9,10,12-14	1,4,5, 14,18, 20,23, 24,28
A	US 2 623 079 A (JOHNSON CLEON R) 23 December 1952 (1952-12-23) column 3, line 64 - line 69 example VI claims	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2006

Date of mailing of the international search report

13/10/2006

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, Graham

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/007499

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 197729 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1977-51364Y XP002401482 & JP 52 069455 A (BRIDGESTONE TIRE KK) 9 June 1977 (1977-06-09) abstract -----	1-32
A	WO 2004/024313 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG; SCHI) 25 March 2004 (2004-03-25) cited in the application examples -----	1-32

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/007499

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9323795	A	25-11-1993	AT 184403 T	15-09-1999
			AU 667908 B2	18-04-1996
			AU 4077993 A	13-12-1993
			BR 9306330 A	30-06-1998
			CA 2134650 A1	25-11-1993
			CN 1082572 A	23-02-1994
			CZ 9402725 A3	13-09-1995
			DE 69326338 D1	14-10-1999
			DE 69326338 T2	30-12-1999
			EP 0641461 A1	08-03-1995
			FI 945218 A	05-01-1995
			HU 72225 A2	29-04-1996
			IL 105635 A	05-12-1996
			US 6187439 B1	13-02-2001
US 2623079	A	23-12-1952	NONE	
JP 52069455	A	09-06-1977	JP 972314 C	27-09-1979
			JP 54004736 B	09-03-1979
WO 2004024313	A	25-03-2004	AU 2003273823 A1	30-04-2004
			BR 0314190 A	26-07-2005
			CN 1681580 A	12-10-2005
			DE 10241942 A1	18-03-2004
			EP 1536883 A1	08-06-2005
			JP 2005538231 T	15-12-2005
			US 2006127668 A1	15-06-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C08K9/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93/23795 A (THE GENERAL ELECTRIC COMPANY PLC) 25. November 1993 (1993-11-25)  Seite 26, Absatz 2 – Seite 27 Beispiele 5-11, 39-41, 43-45 Ansprüche 1, 2, 9, 10, 12-14 -----	1, 4, 5, 14, 18, 20, 23, 24, 28
A	US 2 623 079 A (JOHNSON CLEON R) 23. Dezember 1952 (1952-12-23) Spalte 3, Zeile 64 – Zeile 69 Beispiel VI Ansprüche ----- -/-	1-32

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Oktober 2006	13/10/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Russell, Graham

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 197729 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1977-51364Y XP002401482 & JP 52 069455 A (BRIDGESTONE TIRE KK) 9. Juni 1977 (1977-06-09) Zusammenfassung -----	1-32
A	WO 2004/024313 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG; SCHI) 25. März 2004 (2004-03-25) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	1-32

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9323795	A	25-11-1993	AT	184403 T	15-09-1999
			AU	667908 B2	18-04-1996
			AU	4077993 A	13-12-1993
			BR	9306330 A	30-06-1998
			CA	2134650 A1	25-11-1993
			CN	1082572 A	23-02-1994
			CZ	9402725 A3	13-09-1995
			DE	69326338 D1	14-10-1999
			DE	69326338 T2	30-12-1999
			EP	0641461 A1	08-03-1995
			FI	945218 A	05-01-1995
			HU	72225 A2	29-04-1996
			IL	105635 A	05-12-1996
			US	6187439 B1	13-02-2001
-----					
US 2623079	A	23-12-1952	KEINE		
-----					
JP 52069455	A	09-06-1977	JP	972314 C	27-09-1979
			JP	54004736 B	09-03-1979
-----					
WO 2004024313	A	25-03-2004	AU	2003273823 A1	30-04-2004
			BR	0314190 A	26-07-2005
			CN	1681580 A	12-10-2005
			DE	10241942 A1	18-03-2004
			EP	1536883 A1	08-06-2005
			JP	2005538231 T	15-12-2005
			US	2006127668 A1	15-06-2006
-----					